



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 42 22 448 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 09 K 3/16
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
G 11 B 7/24
// C 09 D 4/00, 133/04,
175/16, B 01 F 17/38,
17/42, 17/26, 17/22,
17/02, 17/28, 17/14

DE 42 22 448 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 22 448.9
㉔ Anmeldetag: 8. 7. 92
㉕ Offenlegungstag: 14. 1. 93

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
09.07.91 US 727472

⑦1 Anmelder:
Minnesota Mining & Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

⑦4 Vertreter:
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Schmidt, J., Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw.,
8000 München

⑦2 Erfinder:
Woo, Edward J., Saint Paul, Minn., US

⑤4 Optisches Aufzeichnungsmedium mit antistatischer Hartbeschichtung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft antistatische Zusammensetzungen auf Perfluor-Basis, umfassend 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids und 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tenside im Gemisch mit 100 Gewichtsprozent nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Prepolymeren sowie aus diesen Zusammensetzungen hergestellte antistatische Hartbeschichtungen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch optische Aufzeichnungsmedien, die auf wenigstens einer Seite mit einer solchen antistatischen Hartbeschichtung versehen sind.

DE 42 22 448 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft antistatische Zusammensetzungen auf Perfluor-Basis, umfassend ionische und nicht-ionische Perfluor-Tenside im Gemisch mit nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Prepolymeren sowie aus diesen Zusammensetzungen hergestellte antistatische Hartbeschichtungen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch optische Aufzeichnungsmedien, die auf wenigstens einer Oberfläche mit einer solchen antistatischen Hartbeschichtung versehen sind.

Optische Aufzeichnungsmedien umfassen typischerweise eine optische Aufzeichnungsschicht, die auf einem Substrat vorliegt. Bei Medien wie etwa magnetooptischen Aufzeichnungsmedien und optischen WORM-Aufzeichnungsmedien (write-once-read-many) umfaßt die optische Aufzeichnungsschicht im allgemeinen einen dünnen Film einer Seltenerd-Übergangsmetall-Legierung wie etwa Gadolinium-Cobalt (Gd-Co), Gadolinium-Eisen (Gd-Fe), Terbium-Eisen (Tb-Fe), Dysprosium-Eisen (Dy-Fe), Gd-Tb-Fe, Tb-Dy-Fe, Tb-Fe-Co, Terbium-Eisen-Chrom (Tb-Fe-Cr), Gadolinium-Eisen-Bismut (Gd-Fe-Bi), Gd-Co-Bi, Gadolinium-Eisen-Zinn (Gd-Fe-Sn), Gd-Fe-Co, Gd-Co-Bi und Gd-Dy-Fe. Derartige Legierungen werden zum Beispiel in US-Patent Nr. 48 22 675 beschrieben. Bei Medien wie etwa Compact Disks kann es sich bei der optischen Aufzeichnungsschicht um eine Schicht aus Polycarbonat mit strukturierter, informationstragender Oberfläche handeln.

Viele der als optische Aufzeichnungsschicht geeigneten Materialien reagieren in hohem Maße mit Sauerstoff oder anderen Elementen, die in der Umgebung vorhanden sind, in welcher die optischen Aufzeichnungsmedien verwendet werden. Des weiteren kann auch das Substrat selbst Verunreinigungen enthalten, die mit der optischen Aufzeichnungsschicht reagieren. So können transparente dielektrische Filme auf einer oder beiden Seiten der optischen Aufzeichnungsschicht aufgebracht sein, um diese zu schützen. Solche dielektrischen Filme werden zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 48 33 043 und 49 17 970 beschrieben.

Gegebenenfalls kann in das optische Aufzeichnungsmedium eine reflektierende Schicht eingebracht werden, so daß einfallendes Licht, das die optische Aufzeichnungsschicht ein erstes Mal passiert, reflektiert wird und die optische Aufzeichnungsschicht ein zweites Mal passiert. Eine solche Reflexion erhöht die magnetooptische Rotation des einfallenden Lichts, da zum sogenannten Kerr-Effekt noch der sogenannte Faraday-Effekt hinzukommt. Reflektierende Schichten werden zum Beispiel in US-Patent Nr. 48 22 675 beschrieben.

Die reflektierende Schicht kann so in ein magnetisches Aufzeichnungsmedium eingebracht sein, daß die optische Aufzeichnungsschicht zwischen Substrat und reflektierender Schicht liegt. Bei solchen Medien werden transparente Substrate verwendet, so daß einfallendes Licht zunächst durch das Substrat hindurchgeht, dann die optische Aufzeichnungsschicht passiert und dann von der reflektierenden Schicht zurück durch die optische Aufzeichnungsschicht reflektiert wird. Bei diesen Medien handelt es sich um Substrateinfallmedien (im angelsächsischen als "substrate incident media" geläufig). Wird die optionelle reflektierende Schicht zwischen das Substrat und die optische Aufzeichnungsschicht gebracht, so werden Lese- und Schreibstrahlen nicht durch das Substrat geführt. Bei diesen Medien handelt es sich um Direkteinfallmedien (im angelsächsischen als "air incident media" geläufig), wenn auch im allgemeinen wenigstens eine Schicht zwischen der optischen Aufzeichnungsschicht und der Luft vorhanden ist.

Bei Substrateinfallmedien ist das Substrat typischerweise aus Polycarbonat gebildet. Polycarbonat-Substrate besitzen ausgezeichnete Steifigkeit, Formbeständigkeit, Transparenz und Schlagzähigkeit, doch leider geringe Abriebfestigkeit. Folglich sind Polycarbonat-Substrate empfindlich gegenüber mechanischen Beschädigungen durch Kratzer, Abrieb und dergleichen.

Um das Substrat vor mechanischer Beschädigung zu schützen, wird eine Schicht "Hartbeschichtung" auf das Substrat aufbeschichtet, um eine schützende Schicht zwischen dem Substrat und der Luft zu bilden. Zum Beispiel beschreibt die japanische Kokai Nr. JP 02-2 60 145 eine Hartbeschichtungsschicht, die auf das Substrat einer optischen Karte aufbeschichtet wird. Die Hartbeschichtungsschicht wird gebildet aus einem Harz, das mittels Elektronenstrahl oder Ultraviolettstrahlung härtbar ist. Die Hartbeschichtungsschicht der japanischen Kokai Nr. JP 02-2 60 145 schließt auch ein Oberflächengleitmittel, d. h., ein Schmiermittel ein.

Durch die statische Aufladung zieht die Hartbeschichtungsschicht von optischen Aufzeichnungsmedien Staub an, der verhindern kann, daß Lese- und Schreibstrahlen die optische Aufzeichnungsschicht während des Lesens oder Schreibens erreichen. Daher ist im allgemeinen die Verwendung von Antistatika wünschenswert, um diese statische Aufladung zu vermindern.

Antistatische Zusammensetzungen müssen strengen Anforderungen genügen, damit sie für die Verwendung in optischen Aufzeichnungsmedien geeignet sind. Zusätzlich zu ihrer Schutzfunktion vor statischer Aufladung müssen antistatische Zusammensetzungen transparent sowie abriebfest und in ihrer Zusammensetzung stabil sein, so daß die Zusammensetzungen über lange Zeiträume transparent bleiben. Werden die Zusammensetzungen trübe, so kann sich die Menge einfallenden Lichtes, das die optische Aufzeichnungsschicht erreicht, verringern, was zu einer Erhöhung der Bit-Fehlerquote, einer Vermehrung von Reservesektoren oder zu Datenverlust führt. Eine weitere Anforderung betrifft die Viskosität der antistatischen Zusammensetzung. Um eine antistatische Beschichtung gleichmäßiger Dicke zu erhalten, muß die antistatische Zusammensetzung vorzugsweise geringe Viskosität aufweisen, z. B. 0,1 Pa·s (100 cP) oder weniger. Die Verwendung von wärmehärtbaren oder heißen thermoplastischen Zusammensetzungen ist ebenso zu vermeiden, da höhere Temperaturen, d. h., Temperaturen von etwa 100°C oder mehr, optische Aufzeichnungsmedien beschädigen und/oder die Leistung der Medien negativ beeinflussen können.

Im allgemeinen gibt es zwei Vorgehensweisen, um die Antistatika mit der Hartbeschichtungsschicht zu verwenden. Bei der einen Vorgehensweise wird die Hartbeschichtungsschicht direkt mit den Antistatika beschichtet. Diese Vorgehensweise bietet jedoch im allgemeinen insofern keinen dauerhaften Antistatikschutz, als diese Beschichtungen zu leicht zur Abwischbarkeit neigen. Bei einer anderen Vorgehensweise werden die Antistatika mit den Hartbeschichtungsmaterialien vorgemischt, ehe die Medien mit der Hartbeschichtung

beschichtet werden. Bei dieser Vorgehensweise sind die herkömmlichen Antistatika, um annehmbaren antistatischen Schutz zu bieten, jedoch in solch relativ hohen Konzentrationen verwendet worden, daß die resultierenden Hartbeschichtungen mit der Zeit zu Trübung neigen, geringe Abriebfestigkeit zeigen und sich von den Medien in Schichten ablösen.

Die japanische Kokai Nr. JP 57-49 741 beschreibt eine antistatische Zusammensetzung, umfassend ein nicht-ionisches Fluorid-Tensid und ein ionisches Fluorid-Tensid. Eine Kunststoffoberfläche kann durch Eintauchen oder Besprühen mit der antistatischen Zusammensetzung beschichtet werden, oder die Zusammensetzung kann vor dem Vorgang des Formens mit Kunststoffen vorgemischt werden. Gemäß JP57-42 741 schließen geeignete Kunststoffe wärmehärtbare und thermoplastische Materialien ein.

Die japanische Kokai Nr. JP 61-0 00 265 beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung, die eine Verbindung mit Perfluoralkyl-Gruppen an beiden Seiten einer Oligoethylenoxid-Gruppe enthält. Die Zusammensetzung wird verwendet als Schutzüberzug für feste Oberflächen, z. B. Magnetbänder oder -disks.

Die japanische Kokai Nr. JP63-2 08 561 beschreibt Perfluorsulfonamide, die als Antistatika für Kunstharze brauchbar sind.

Die japanische Kokai Nr. JP 62-2 07 352 beschreibt antistatische Harzzusammensetzungen, die 100 Gewichtsteile Harz und 0,05 bis 10 Gewichtsteile einer anionischen Perfluor-Verbindung umfassen.

Das US-Patent Nr. 42 08 466 beschreibt die Herstellung ionischer fluorchemischer Tenside, die als Antistatika und Gleitmittel für polymere Profile brauchbar sind. Diese Tenside können direkt auf ein polymeres Profil aufgebracht oder vor dem Formen mit einem polymeren Material compoundingiert werden.

Das US-Patent Nr. 46 23 594 beschreibt eine antistatische Zusammensetzung, erhalten aus einem mittels Elektronenstrahlung härtbaren Prepolymer und einem gegenüber Elektronenstrahlung reaktiven Antistatikum, das in dem Prepolymer löslich ist. Geeignete Antistatika sind quartäre Ammonium-Salze wie etwa Trialkylethrammonium-Salze.

Das US-Patent Nr. 45 05 990 beschreibt antistatische Zusammensetzungen, umfassend ein filmbildendes synthetisches Harz und ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Amin-Salz einer Perfluoralkylsulfonsäure oder Carbonsäure.

Es wurde jetzt gefunden, daß durch Kombinieren von ionischen und nicht-ionischen Perfluor-Tensiden mit nichtfluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Präpolymeren verbesserte antistatische Zusammensetzungen geliefert werden, die besonders zur Bildung von Hartbeschichtungen auf optischen Aufzeichnungsmedien geeignet sind. Bevorzugte antistatische Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch niedrige Viskosität, z. B. 0,1 Pa · s (100 cP) oder weniger. Mit ihrer niedrigen Viskosität lassen sich die Zusammensetzungen leicht durch Rotationsbeschichtung auf Substrate aufbringen, um extrem dünne, gleichmäßige Beschichtungen zu ergeben. Da die Zusammensetzungen strahlungshärtbar sind, können sie nach dem Beschichten mittels Strahlung rasch gehärtet werden, um abriebfeste, transparente, in ihrer Zusammensetzung stabile, antistatische Beschichtungen zu bilden, die über lange Zeiträume transparent bleiben. Vorteilhafterweise ist Härten durch Wärme oder die Verwendung heißer thermoplastischer Materialien nicht erforderlich, wodurch höhere Temperaturen vermieden werden, die die optischen Aufzeichnungsmedien beschädigen können. Darüber hinaus zeigen die antistatischen Beschichtungen der vorliegenden Erfindung nach dem Härten ausgezeichnete Adhäsion an Polycarbonat-substraten optischer Aufzeichnungsmedien. Im Ergebnis widerstehen die gehärteten Zusammensetzungen der Delaminierung oder dem Abgewischtwerden für die Lebensdauer der Medien.

In einer Hinsicht werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung mit einer antistatischen Zusammensetzung erreicht, umfassend 100 Gewichtsteile eines nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Propolymers, 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids und 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids. Die antistatische Zusammensetzung bildet beim Härten eine abriebfeste, transparente Beschichtung.

In einer anderen Hinsicht betrifft die Erfindung ein optisches Aufzeichnungsmedium, das auf wenigstens einer Seite mit einer abriebfesten, transparenten, antistatischen Zusammensetzung versehen ist. Bei der antistatischen Beschichtung handelt es sich um eine gehärtete Zusammensetzung, erhalten aus Reaktionspartnern, umfassend 100 Gewichtsteile eines nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Präpolymers, 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids und 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids.

"Transparent" bedeutet, daß wenigstens 80% einfallenden Lichts einer gewünschten Wellenlänge oder eines Wellenlängenbereichs von der Beschichtung durchgelassen werden. Die Lichtdurchlässigkeitseigenschaften einer Beschichtung lassen sich mit Hilfe einer Vorrichtung messen wie z. B. einem UV-Spectrophotometer, im Handel erhältlich bei Shimatsu, Inc.

"Abriebfest" bedeutet, daß die Beschichtung sichtbar trübungsfrei bleibt nach 200 Durchgängen Reiben der Beschichtung mit einem Nylon-Tuch mit einer Gewichtsbelastung von 1000 g unter Verwendung eines Crockmeter-Geräts, das im Handel von Atlas Electrical Device, Inc. erhältlich ist. Nach diesem Test wird eine optische Aufzeichnungsscheibe fest an die Plattform des Crockmeter-Geräts geheftet, wobei sicherzustellen ist, daß die Scheibe flach aufliegt und die Kante der Scheibe mit der Markierung auf der Plattform zur Deckung kommt. Ein Nylon-Tuch wird auf das Armende gegeben und so zurechtgelegt, daß es glatt und flach ist. Die Anzahl der Durchgänge wird auf 200 gesetzt, und das Gerät wird 200 Durchgänge lang laufengelassen. Nach 200 Durchgängen wird die Oberfläche der Scheibe auf Trübung überprüft. Im allgemeinen wird die Scheibe zweimal in zwei senkrechten Richtungen geprüft. "Trübungsfrei" bedeutet, daß kein Trübungstreifen in dem Bereich der Scheibe sichtbar auftritt, wo gerieben wurde. Kleine Kratzer sind akzeptabel und können auftreten, wenn die Scheibe nicht fest und flach auf die Plattform montiert wurde oder wenn das Nylon-Tuch nicht richtig um den Arm gewickelt wurde.

Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt eines magnetooptischen Aufzeichnungsmediums, umfassend eine

antistatische Beschichtung der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 zeigt einen stark vergrößerten schematischen Querschnitt durch einen Teil einer veranschaulichenden magnetooptischen ("MO") Substrateinfall-Aufzeichnungsscheibe 10 der vorliegenden Erfindung. Man sollte sich jedoch darüber im klaren sein, daß die antistatischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nicht nur auf die Verwendung von MO-Medien beschränkt ist, sondern vielmehr für die Verwendung einer großen Vielfalt von Materialien geeignet sind. Zum Beispiel sind die antistatischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung neben ihrer Verwendung als MO-Disks besonders für die Verwendung mit anderen Arten optischer Aufzeichnungsmedien geeignet wie etwa Compact Disks, den Medien CD-ROM, WORM (d. h., write-once-read-many) und dergleichen.

Wie nun Fig. 1 zeigt, wird ein transparentes Substrat 14 mit einer optischen Aufzeichnungsschicht 12 versehen. Ein Film 16 mit einer reflektierenden Oberfläche 18 ist so angeordnet, daß einfallendes Licht 40 ein erstes Mal die magnetooptische Schicht 12 durchdringt und ein zweites Mal die optische Schicht 12 auf umgekehrtem Wege durchdringt. Eine schützende Verschußbeschichtung 20 ist über dem Film 16 angeordnet, um die optische Aufzeichnungsschicht 12 vor Umgebungseinflüssen zu schützen. Gegebenenfalls können transparente dielektrische Schichten 15 und 17 auf einer oder beiden Seiten der optischen Aufzeichnungsschicht 12 angeordnet sein. Wie in der Fachwelt bekannt ist, verstärken derartige dielektrische Schichten das optische Signal der optischen Aufzeichnungsschicht 12 und schützen auch die optische Aufzeichnungsschicht 12 vor Oxidation oder Korrosion, hervorgerufen durch Wärme, Luftfeuchtigkeit oder chemische Reaktionen mit Verunreinigungen. Darüber ist das Substrat 14 mit einer Schicht Hartbeschichtung 22 gemäß der vorliegenden Erfindung versehen, um das Substrat 14 vor mechanischer Beschädigung zu schützen.

Bei dem Substrat 14, der optischen Aufzeichnungsschicht 12, dem Film 16, der schützenden Verschußbeschichtung 20 und den dielektrischen Schichten 15 und 17 kann es sich um einen der Fachwelt bekannten Typ handeln. Siehe zum Beispiel US-Patent Nr. 49 17 970. Allerdings wird das Substrat 14 vorzugsweise aus Polycarbonat gebildet, da die antistatischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Adhäsion an Polycarbonat-Substraten zeigen. Für dieses Merkmal der Erfindung läßt sich eine mögliche Erklärung angeben. Es wird angenommen, daß die nicht-fluorierten, strahlungshärtbaren, copolymerisierbaren Präpolymere, die im allgemeinen mit Polycarbonat mischbar sind, dazu neigen, beim Aufbringen auf das Substrat in das Polycarbonat zu wandern. Im Ergebnis weisen die Präpolymere beim Härten starke Adhäsion am Substrat auf, was auf die Bildung von Vernetzung mit dem Polycarbonat zurückgeht.

Die Hartbeschichtungsschicht 22 wird hergestellt aus einer Zusammensetzung, umfassend 100 Gewichtsteile an nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Prepolymeren. Die Präpolymere können mit Hilfe irgendeiner geeigneten Form von Strahlung wie etwa Elektronenstrahlung oder Ultraviolettstrahlung gehärtet werden. Bevorzugtermaßen jedoch sind die Präpolymere photohärtbar, d. h., härtbar mit ultravioletter Strahlung.

Zu den Beispielen für geeignete nicht-fluorierte, strahlungshärtbare Präpolymere gehören ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie etwa Acryl-, Methacryl-, Vinyl- und Allyl-funktionelle Stoffe. In der vorliegenden Erfindung können auch Mischungen solcher ethylenisch ungesättigter Stoffe verwendet werden. Vorzugsweise handelt es sich bei den nicht-fluorierten, strahlungshärtbaren Präpolymeren um Acrylat- oder Methacrylat-Stoffe oder deren Mischungen. Zu den Beispielen für spezielle, im Handel erhältliche nicht-fluorierte, strahlungshärtbare, copolymerisierbare Monomere gehören Gafgard 233, vertrieben durch GAF Chemical Corporation, TB3070m, vertrieben durch Three Bond Chemical Company of America, Inc., und EX704, vertrieben durch Dianippon Ink & Chemicals, Inc., Japan. Unter diesen Materialien wird die Verwendung von EX704 bevorzugt.

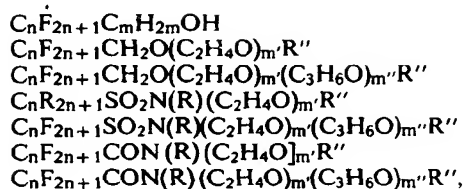
Vorzugsweise sind im wesentlichen alle dieser Präpolymeren in monomerer Form, obwohl auch polymere oder oligomere Bestandteile gegebenenfalls verwendet werden können. Zum Beispiel können Polyurethane mit endständigem Acrylat oder Polyurethane mit endständigen Vinyl-Gruppen verwendet werden. Jedoch neigt bei Verwendung solcher polymerer oder oligomerer Materialien die Viskosität von Lösungen der antistatischen Zusammensetzung zur Erhöhung. Wird die Viskosität von Lösungen der antistatischen Zusammensetzung zu hoch, d. h. höher als etwa 0,2 Pa · s (200 cP), kann die Lösung für die Anwendung bei der nachstehend erörterten Rotationsbeschichtung ungeeignet sein.

Die antistatische Zusammensetzung umfaßt des weiteren 0,5 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 3 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids, sowie 0,5 bis 5 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 3 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids. Werden weniger als 0,5 Gewichtsteile sowohl des nicht-ionischen als auch des ionischen Perfluor-Tensids verwendet, so ist die antistatische Zusammensetzung nicht in der Lage, wirksamen Schutz vor statischer Aufladung zu bieten. Werden andererseits mehr als 5 Gewichtsteile sowohl des nicht-ionischen als auch des ionischen Perfluor-Tensids verwendet, so wird wenig zusätzlicher Schutz erzielt als im Vergleich zur Verwendung geringerer Mengen Tensid. Die Verwendung von mehr als 5 Gewichtsteilen beider Tenside kann zudem auch Abriebfestigkeit, Transparenz und Adhäsionseigenschaften der resultierenden antistatischen Beschichtung negativ beeinflussen. Meistbevorzugt ist, wenn das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem Perfluor-Tensid zu ionischem Perfluor-Tensid etwa 1 ist.

Vorzugsweise umfaßt der Perfluor-Abschnitt des nicht-ionischen und/oder des ionischen Perfluor-Tensids eine lineare oder verzweigte Kohlenstoff-Kette mit 4 bis 16 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise 8 Kohlenstoff-Atomen. Meistbevorzugt ist es, wenn der Perfluor-Abschnitt des nicht-ionischen Tensids und/oder des ionischen Perfluor-Tensids C_8F_{17} ist. Tests in der Praxis haben gezeigt, daß nicht-ionische und/oder ionische Perfluor-Tenside, worin der Perfluor-Abschnitt C_8F_{17} ist, in Relation zu anderen nicht-ionischen und/oder ionischen Perfluor-Tensiden besseren Schutz vor statischer Aufladung bei vergleichbarer Gewichtsbelastung bieten. Meistbevorzugt ist es, wenn der Perfluor-Abschnitt des nicht-ionischen Perfluor-Tensids der gleiche ist wie der des ionischen Perfluor-Tensids.

Zu den Beispielen für nicht-ionische Perfluor-Tenside, die für die Praxis der vorliegenden Erfindung geeignet

sind, gehören



worin

n 4 bis 16 ist, vorzugsweise 8;

m 1—20 ist, vorzugsweise 8;

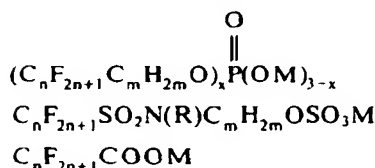
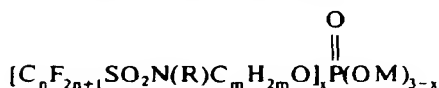
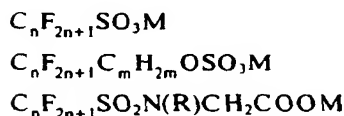
m' 1—20 ist, vorzugsweise 14;

m'' 0—8 ist;

R Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1—12 C-Atomen ist, z. B. H, CH₃, CH₃CH₂ und dergleichen; und

R'' Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1—12 C-Atomen ist, vorzugsweise H oder CH₂.

Zu den Beispielen für ionische Perfluor-Tenside, die für die Praxis der vorliegenden Erfindung geeignet sind, gehören



worin

n 4 bis 16 ist, vorzugsweise 8;

M Na⁺, Li⁺, K⁺, H⁺ oder NH₄⁺ ist, vorzugsweise Li⁺;

m 1—10 ist, vorzugsweise 8;

x 1—3 ist, vorzugsweise 1; und

R Wasserstoff oder Niederalkyl mit 1—12 C-Atomen ist, z. B. H, CH₃, CH₃CH₂ und dergleichen.

Vorzugsweise werden die antistatischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung mit Hilfe der Rotationsbeschichtungstechnik auf optische Aufzeichnungsm Medien aufgebracht, wie etwa die magnetooptische Aufzeichnungsscheibe 10 von Fig. 1. Die Rotationsbeschichtung erlaubt leichte und schnelle Bildung von äußerst gleichmäßigen Hartbeschichtungsschichten mit einer Dicke von nur 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise 0,8 bis 10 µm, wobei 5 bis 7 µm mehr bevorzugt sind. Vorteilhafterweise sind derartige Beschichtungen hinreichend dünn, so daß es nicht notwendig ist, den optischen Index der Hartbeschichtungsschicht 22 mit dem optischen Index des transparenten Substrats 14 abzustimmen.

Gemäß der Rotationsbeschichtungstechnik wird eine Mischung hergestellt, umfassend die nicht-fluorierten, strahlungshärtbaren, copolymerisierbaren Präpolymere, das nicht-ionische Perfluor-Tensid, das ionische Perfluor-Tensid und gegebenenfalls ein geeignetes Lösungsmittel. Der Einsatz eines Lösungsmittels ist nicht erforderlich. Allerdings ist der Einsatz eines Lösungsmittels wünschenswert, wenn die Tenside mit den Präpolymeren nicht mischbar sind, d. h., Tenside und Prepolymere zwei flüssige Phasen bilden, wenn sie zusammengegeben werden. Zu den Beispielen für geeignete Lösungsmittel gehören Methylalkohol, Isopropylalkohol, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Mischungen dieser Lösungsmittel und dergleichen. Von diesen Lösungsmitteln wird eine Lösungsmittelmischung aus 10 Volumenteilen Isopropylalkohol mit 1 Volumenteil n-Butanol, oder Isopropylalkohol für sich alleine bevorzugt. Vorzugsweise sollte die resultierende Mischung eine ausreichende Menge an Lösungsmittel einschließen, so daß die Lösung eine Viskosität von 0,1 Pa·s (100 cP) oder weniger und bevorzugt etwa 5 mPa·s (5 cP) aufweist. Für die Praxis der vorliegenden Erfindung hat sich herausgestellt, daß für Isopropylalkohol der Einsatz von 0,7 bis 1,5 g Lösungsmittel pro Gramm gesamter nicht-ionischer und ionischer Perfluor-Tenside im allgemeinen geeignet ist.

Vorzugsweise wird die Mischung hergestellt, indem zunächst das ionische Perfluor-Tensid mit dem Lösungsmittel — sofern vorhanden — vereinigt wird. Als nächstes wird das nicht-ionische Perfluor-Tensid unter Rühren zugegeben. Dann werden die nicht-fluorierten, strahlungshärtbaren, copolymerisierbaren Präpolymere langsam zugesetzt, und die Bestandteile werden für hinreichend lange Zeit gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Als geeignet erwiesen haben sich Rührzeiten von 30 min. Nach dem Rühren sollte die Mischung

wenigstens 1 h lang stehengelassen werden, ehe sie verwendet wird.

Mit Hilfe eines herkömmlichen Rotationsbeschichtungsgeräts wird die Mischung auf das Substrat 14 der magneto-optischen Scheibe 10 gebracht. Solch ein Gerät umfaßt im allgemeinen eine Verteilernadel, eine Spritze und eine Pumpe. Vor der Rotationsbeschichtung wird die magneto-optische Scheibe mit ionisiertem Stickstoff vorgereinigt. Bei Mischungen mit einer Viskosität von 5 mPa·s (5 cP) oder weniger bringt ein Nadeldruck von 34,47 bis 137,89 kPa (5 bis 20 psi) innerhalb 2 s eine geeignete Menge der Mischung auf den Mittelpunkt einer Scheibe, wenn sich die Scheibe mit 30 bis 50 U/min dreht. Vorzugsweise wird ein dazwischengeschaltetes Filter (0,2 bis 2 µm) verwendet, um Teilchen aus der Mischung zu entfernen, ehe die Mischung durch die Verteilernadel gegeben wird. Nach dem Auftragen sorgt eine hohe Rotationsgeschwindigkeit von 1800 bis 2400 U/min über 3 bis 5 s für eine dünne, gleichmäßige Beschichtung. Ein Großteil des Lösungsmittels, sofern überhaupt verwendet, wird im Laufe der Hochgeschwindigkeitsrotation abgetrieben. Die feuchte Beschichtung sollte unmittelbar danach mit einer geeigneten Form von Strahlung, z. B. Ultraviolettstrahlung, bei Raumtemperatur in einem mit einem Absauggebläse ausgestatteten Ofen gehärtet werden. Typischerweise ist das Absauggebläse während des Härtens in Betrieb, um niedrigsiedende, flüchtige Komponenten aus dem Ofen zu entfernen.

Die im einzelnen verwendete Strahlungsquelle ist nicht kritisch. Zum Beispiel wäre eine UV-Bogenlampe mittlerer Intensität, die bei einer Wellenlänge von 280 bis 365 nm und einer Energie von 200 bis 450 mJ/cm² 4 bis 6 s lang arbeitet, für die Praxis der vorliegenden Erfindung geeignet. Wird die antistatische Zusammensetzung mit Lösungsmittel verwendet, ist es wünschenswert, die Scheibe vor dem Härten einige Sekunden im Ofen bei eingeschaltetem Absauggebläse setzen zu lassen, damit zusätzliches Lösungsmittel sich verflüchtigen kann. Alternativ können derartige Zusammensetzungen — relativ zu antistatischen Zusammensetzungen, die nicht mit einem Lösungsmittel kombiniert wurden — über längere Zeiten, z. B. weitere 2 bis 4 s, gehärtet werden.

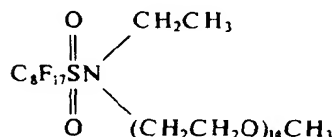
Für Mischungen mit einer Viskosität von mehr als 35 mPa·s (35 cP) können die gleichen Parameter wie oben beschrieben verwendet werden. Jedoch sollte die Lösung vor der Beschichtung auf 50 bis 60°C vorgewärmt werden.

Vorzugsweise laufen Rotationsbeschichtung und/oder Härten unter Inertatmosphäre ab. Zum Beispiel kann eine Atmosphäre verwendet werden, die 90% oder mehr Stickstoff umfaßt.

Unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele soll die Erfindung nun näher beschrieben werden.

Beispiel 1

Mehrere Zusammensetzungen (Proben 1 — 18) der vorliegenden Erfindung wurden hergestellt durch Vereinigen eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids der Formel



eines ionischen Perfluor-Tensids der Formel



und nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Prepolymeren (TB3070M, eine Lösung von Prepolymeren mit 30% Feststoffen, im Handel erhältlich von Three Bond Chemical Company of America, Inc.) in Mengen gemäß Tabelle I.

Tabelle I

(alle Einheiten als Gewichtsteile)

Probe	Präpolymere ¹⁾	Nicht-ionisches Tensid	Ionisches Tensid ²⁾	
1	100	2,5	2,5	5
2	100	3,8	1,3	10
3	100	2,0	3,0	
4	100	3,0	2,0	
5	100	0,5	0,5	
6	100	1,0	1,0	
7	100	1,5	1,5	15
8	100	2,5	2,5	
9	100	0,5	4,5	
10	100	4,5	0,5	
11	100	1,0	4,0	
12	100	4,0	1,0	20
13	100	1,5	0,5	
14	100	1,5	1,0	
15	100	0,5	1,5	
16	100	1,0	1,5	
17	100	0,5	2,5	25
18	100	2,5	0,5	

¹⁾ Obwohl die Präpolymere aus einer Lösung mit 30% Feststoffen erhalten wurden, beziehen sich die Gewichtsteile in dieser Tabelle auf die tatsächliche Menge an verwendeten Präpolymer-Feststoffen.

²⁾ Obwohl das ionische Perfluor-Tensid aus einer 40%igen Lösung erhalten wurde, beziehen sich die Gewichtsteile in dieser Tabelle auf die tatsächliche Menge an verwendetem ionischen Perfluor-Tensid.

Zur Herstellung der Proben 1 – 18 wurden 40 g des ionischen Perfluor-Tensids unter Rühren langsam in 60 g Isopropylalkohol gelöst, um eine 40%ige Lösung des ionischen Perfluor-Tensids zu liefern. Für jede Probe wurde eine passende Menge dieser Lösung unter Rühren mit dem nicht-ionischen Perfluor-Tensid vereinigt. Danach wurde die 30%ige Feststoff-Lösung der Präpolymere mit den Tensiden vereinigt, und die resultierende Mischung wurde 30 min lang gerührt. Die Probe wurde 1 h lang stehengelassen, wonach sie mit Hilfe einer Meyer Bar Nr. 3 auf eine Polyethylenterephthalat-Folie aufgebracht wurde. Die Beschichtung wurde 4 bis 5 s lang mit Hilfe von Ultraviolettstrahlung einer Wellenlänge von 365 nm und einer Energie von 240 mJ/cm gehärtet. Das Härten wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 60°C vorgenommen.

Beispiel 2

Eine Probe (Probe 19) der vorliegenden Erfindung wurde gemäß Beispiel 1, außer daß $\text{CF}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ anstelle von $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ verwendet wurde, wie folgt hergestellt:

Probe	Präpolymere	Nicht-ionisches Tensid	Ionisches Tensid	
19	100	2,5	2,5	50

Beispiel 3

Eine Probe (Probe 20) der vorliegenden Erfindung wurde gemäß Beispiel 1, außer daß $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ anstelle von $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ verwendet wurde, wie folgt hergestellt:

Probe	Präpolymere	Nicht-ionisches Tensid	Ionisches Tensid	
20	100	2,5	2,5	60

Beispiel 4

Eine Probe (Probe 21) der vorliegenden Erfindung wurde gemäß Beispiel 1, außer daß EX704 — eine 100% Feststoffmischung aus nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Präpolymeren, vertrieben durch Dianippon Ink and Chemicals, Inc., Japan. — anstelle von TB3070M verwendet wurde, wie folgt hergestellt:

Probe	Präpolymere	Nicht-ionisches Tensid	Ionisches Tensid
21	100	2,5	2,5

Die Viskosität dieser Probe wurde mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters mit UL-Adapter gemessen und bei 25°C und einer Rotationsgeschwindigkeit von 12 U/min zu 43 bis 45 mPa · s (43 bis 45 cP) bestimmt.

Vergleichsbeispiel A

5 g des nicht-ionischen Perfluor-Tensids von Beispiel 1 wurden unter Rühren langsam zu 300 g TB3070 gegeben. Die Lösung wurde 1 h lang stehengelassen, ehe sie gemäß Beispiel 1 auf eine PET-Folie aufgebracht wurde.

Vergleichsbeispiel B

40 g $\text{CF}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ wurden unter Rühren langsam in 60 g Isopropylalkohol gelöst. 3,8 g dieser Lösung wurden dann unter Rühren 100 g TB3070 zugesetzt. Die Lösung wurde 1 h lang stehengelassen, ehe sie gemäß Beispiel 1 auf eine PET-Folie aufgebracht wurde.

Vergleichsbeispiel C

Es wurde in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel B gearbeitet, außer daß $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}^+$ anstelle von $\text{CF}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel D

Es wurde in gleicher Weise wie in Vergleichsbeispiel B gearbeitet, außer daß $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ anstelle von $\text{CF}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+$ verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel E

Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel B gearbeitet, außer daß pro 100 Gewichtsteilen Präpolymer-Feststoffen nur 0,25 Gewichtsteile eines jeden Tensids eingesetzt wurden.

Beispiel 5

Die antistatischen Eigenschaften der Proben 1–21 wurden mit den antistatischen Eigenschaften der Vergleichsbeispiele A–E verglichen. Zusätzlich wurden auch die antistatischen Eigenschaften einer PET-Folie, die lediglich mit TB3070M (Vergleichsbeispiel F) beschichtet war, und einer unbeschichteten PET-Folie (Vergleichsbeispiel G) gemessen. Jede Probe wurde auf etwa 5000 V geladen, und die Zeit in Sekunden für den Ladungsabfall bis auf 50 V wurde gemessen. Diese Messungen wurden bei 25°C und 15% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Für die Messung des Ladungsabfalls wurde ein ETS406C-Meßgerät, erhältlich von Electro Tech System, Inc., verwendet. Jede Probe hatte eine Größe von 8,89 cm mal 13,97 cm (3,5 inch mal 5,5 inch). Die Ergebnisse waren wie folgt:

Tabelle II

Probe	Ladungsabfall(s)	
1	0,8	5
2	1,3 bis 1,5	
3	0,5 bis 0,76	
4	0,21	
5	1,36 bis 1,58	10
6	1,2 bis 3,2	
7	0,7 bis 0,8	
8	2,9 bis 3,1	
9	0,3	
10	5,63 bis 5,78	15
11	0,64	
12	0,1	
13	1,2	
14	0,3	
15	0,58	20
16	0,3	
17	0,36 bis 0,42	
18	0,81	
19	51 bis 66	
20	12 bis 36	25
21	2,4 bis 5,0	
A	Unendlich*)	
B	Unendlich	
C	Unendlich	
D	Unendlich	30
E	Unendlich	
F	Unendlich	
G	Unendlich	

*) In dieser Tabelle bedeutet "unendlich", daß die Restspannung der Probe nach 1 h größer als 50 V war. Bei allen Proben, bei denen der Ladungsabfall "unendlich" war, belief sich die Restspannung der Probe nach 1 h auf wenigstens 2000 V.

Beispiel 6

a) Probe 22

Eine antistatische Zusammensetzung wurde hergestellt durch langsames Auflösen von 40 g des ionischen Perfluor-Tensids von Beispiel 1 in 60 g Isopropylalkohol unter Rühren. Dann wurden der Isopropylalkohol-Lösung unter Rühren 40 g des nicht-ionischen Perfluor-Tensids von Beispiel 1 zugesetzt. Der Gesamtanteil der Perfluor-Tenside in der Lösung belief sich auf etwa 57 Gew.-%. Als nächstes wurden 8,7 g der Isopropylalkohol-Lösung der Perfluor-Tenside langsam in 100 g EX704 gegeben. Zur gründlichen Mischung wurde die Lösung auf einem Schütteltisch 30 min lang geschüttelt. Nach dem Schütteln wurde die Lösung 1 h lang stehengelassen, ehe sie verwendet wurde.

b) Probe 23

Eine antistatische Zusammensetzung wurde hergestellt durch langsames Auflösen von 40 g des ionischen Perfluor-Tensids von Beispiel 1 in 60 g Isopropylalkohol unter Rühren. Dann wurden der Isopropylalkohol-Lösung unter Rühren 40 g des nicht-ionischen Perfluor-Tensids von Beispiel 1 zugesetzt. Der Gesamtanteil der Perfluor-Tenside in der Lösung belief sich auf etwa 57 Gew.-%. Als nächstes wurden 8,7 g der Isopropylalkohol-Lösung der Perfluor-Tenside langsam in 300 g TB3070M gegeben. Zur gründlichen Mischung wurde die Lösung auf einem Schütteltisch 30 min lang geschüttelt, und die Mischungslösung wurde 1 h lang stehengelassen, ehe sie verwendet wurde.

Eine jede der Proben 22 und 23 wurde dann wie folgt mittels Rotationsbeschichtung auf eine magnetooptische Aufzeichnungsscheibe aufgebracht. Die magnetooptische Aufzeichnungsscheibe wurde vor der Beschichtung mit einem N₂-Ionenstrahler vorgereinigt. Die Probe wurde dann mittels Rotationsbeschichtung auf die Polycarbonat-Seite der magnetooptischen Aufzeichnungsscheibe bei geringem Luftdruck (34,47 bis 137,89 kPa (5 bis 20 psi)) aufgebracht unter Verwendung eines Nadelverteilersystems und eines dazwischengeschalteten Filters (0,2 bis 2 µm). Die Probe wurde bei geringer Umdrehungszahl (30 bis 50 U/min) auf den Mittelpunkt der Scheibe gebracht, und zur Erzielung einer glatten, gleichmäßigen Beschichtung wurde danach eine hohe Abdrehe-

schwindigkeit (1800 bis 2400 U/min) eingesetzt. Die beschichtete Scheibe wurde dann durch UV-Licht (365 nm) geringer Intensität unter einer Stickstoff-Atmosphäre gehärtet. Probe 22 hatte bei Raumtemperatur eine relativ hohe Viskosität und wurde vor der Rotationsbeschichtung auf 50 bis 60°C erwärmt.

Zu Vergleichszwecken wurden zwei weitere Scheiben jeweils nur mit EX704 (Vergleichsbeispiel I) bzw. TB3070 (Vergleichsbeispiel J) mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens beschichtet. Bei den Vergleichsbeispielen I und J wurden keine Perfluor-Tenside verwendet.

Eine jede der mit diesen Proben (22, 23, I und J) beschichteten Scheiben wurde in einer Kammer bei 80°C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit gealtert. Alle 500 Stunden wurden die Scheiben herausgenommen und auf Byte-Fehlerquote geprüft, indem statistisch 5% der Gesamtspeicherkapazität einer jeden Scheibe geprüft wurden. Auch wurden die Disks vor der Alterung und 1500 h nach der Alterung auf Abriebfestigkeit geprüft sowie visuell auf Trübung und Delaminierung untersucht. Die Ergebnisse der Byte-Fehlerquotenprüfung waren wie folgt:

Tabelle III*)

Probe	t = 0	t = 500	t = 1000	t = 1500	% Änderung
22**)	1,3	1,2	1,5	2,1	75
23	0,9	1,3	1,5	2,3	150
I	0,7	1,0	1,9	4,3	500
J	0,8	0,0	1,1	1,9	120

*) Die Werte sind ausgedrückt als Fehlerzahl pro 100 000 Byte.

**) Die Werte für Probe 22 sind als Durchschnitt zweier Versuche gegeben.

Die Ergebnisse der Abriebfestigkeitsprüfung und der visuellen Untersuchung waren wie folgt:

Tabelle IV

Probe	t = 0 Abrieb	Visuell	t = 1500 Abrieb	Visuell
22	ausgezeichnet*)	gut**)	ausgezeichnet	gut
23	gut	gut	gut	gut
I	ausgezeichnet	gut	ausgezeichnet	gut
J	gut	gut	gut	gut

*) "Ausgezeichnet" bedeutet, daß keine Kratzer visuell beobachtet wurden.

**) "Gut" bedeutet, daß einige Kratzer, aber keine Trübung visuell beobachtet wurden.

Weitere Ausführungsformen werden Fachleuten aus einer Betrachtung dieser Patentschrift oder aus der Praxis der hierin offenbarten Erfindung klar werden. Der Fachmann kann an den hierin beschriebenen Grundlagen verschiedene Weglassungen, Modifizierungen und Änderungen vornehmen, ohne von wahrem Umfang und Geist der Erfindung, bezeichnet durch die folgenden Patentansprüche, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Antistatische Zusammensetzung, umfassend:
 - a) 100 Gewichtsteile eines nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Präpolymers;
 - b) 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids; und
 - c) 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids.
2. Antistatische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem Perfluor-Tensid zu ionischem Perfluor-Tensid etwa 1 ist.
3. Antistatische Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das ionische Perfluor-Tensid einen Perfluor-Abschnitt aufweist, der der gleiche ist wie der Perfluor-Abschnitt des nicht-ionischen Perfluor-Tensids.
4. Antistatische Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei der Perfluor-Abschnitt beider Tenside C₈F₁₇ ist.
5. Optische Aufzeichnungsscheibe, die auf wenigstens einer Seite mit einer abriebfesten, transparenten, antistatischen Hartbeschichtungsschicht versehen ist, wobei es sich bei der Hartbeschichtungsschicht um eine gehärtete Zusammensetzung handelt, erhältlich aus Bestandteilen, umfassend:
 - a) 100 Gewichtsteile eines nicht-fluorierten, copolymerisierbaren, strahlungshärtbaren Präpolymers;
 - b) 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Perfluor-Tensids; und
 - c) 0,5 bis 5,0 Gewichtsteile eines ionischen Perfluor-Tensids.
6. Optische Aufzeichnungsscheibe nach Anspruch 5, wobei das ionische Perfluor-Tensid einen Perfluor-Abschnitt aufweist, der der gleiche ist wie der Perfluor-Abschnitt des nicht-ionischen Perfluor-Tensids.
7. Optische Aufzeichnungsscheibe nach Anspruch 6, wobei der Perfluor-Gruppe beider Tenside C₈F₁₇ ist.
8. Optische Aufzeichnungsscheibe nach Anspruch 5, wobei das Gewichtsverhältnis von nicht-ionischem

Perfluor-Tensid zu ionischem Perfluor-Tensid etwa 1 : 1 ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

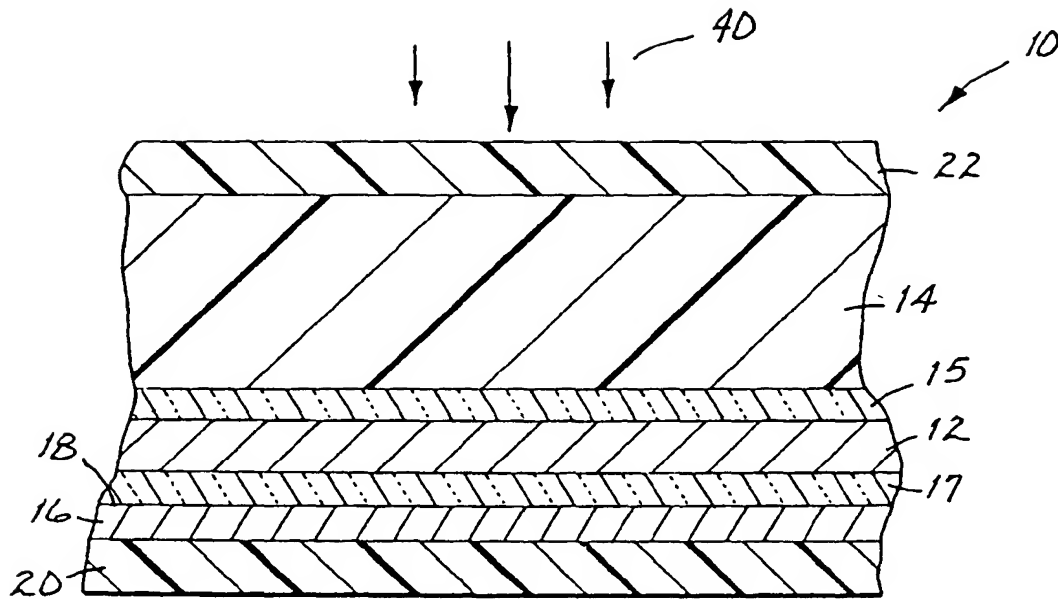


Fig. 1